

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-289604

(P2002-289604A)

(43) 公開日 平成14年10月4日 (2002.10.4)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>  
H 01 L 21/314  
21/312  
21/316  
21/768

識別記号

F I  
H 01 L 21/314  
21/312  
21/316  
21/90

テ-マコ-ト(参考)  
A 5 F 0 3 3  
C 5 F 0 5 8  
G  
P  
K

審査請求 未請求 請求項の数21 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2001-90876(P2001-90876)

(22) 出願日 平成13年3月27日 (2001.3.27)

(71) 出願人 396020800

科学技術振興事業団  
埼玉県川口市本町4丁目1番8号

(72) 発明者 坂上 弘之

広島県東広島市西条町土与丸802番3号  
横山マンション305号

(72) 発明者 高萩 隆行

広島県安芸郡府中町桃山2丁目17-11-  
1105

(74) 代理人 100087147

弁理士 長谷川 文廣

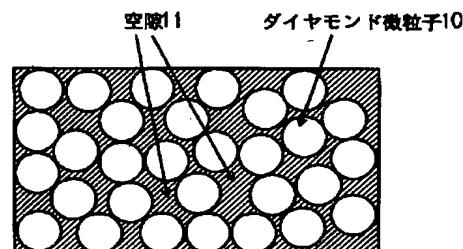
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 回路基板とその製造方法

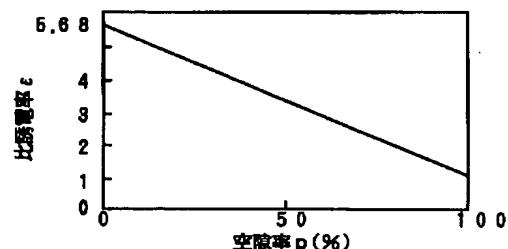
(57) 【要約】

【課題】超LSIなどの高集積度・微細化配線を持つ回路基板において問題となる配線信号遅延を解消するための低誘電率膜を、高能率で製造する。

【解決手段】半導体集積回路などの基板に、ナノメートルサイズのダイヤモンド微粒子を水あるいは有機溶液に分散したダイヤモンドコロイド溶液をスピンドルコートなどにより塗布し乾燥させることにより、ダイヤモンド微粒子がナノメートルサイズの空隙(ナノボア)をもって均一に分散された低誘電率のポーラス構造ダイヤモンド膜を形成する。その後、ヘキサクロロジシロキサンのような架橋分子材料の蒸気に曝露して、ダイヤモンド微粒子間を化学的に結合し、膜の強度を高めるようにした。



(a) ダイヤモンド膜のポーラス構造



(b) ポーラス構造ダイヤモンド膜の空隙率と  
比誘電率の関係

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 均一に分散された微小な空隙を持ってダイヤモンド微粒子同士が結合されているダイヤモンド膜を有することを特徴とする回路基板。

【請求項2】 ダイヤモンド微粒子同士の結合部には、ダイヤモンド微粒子表面の水酸基と結合可能な官能基を2つ以上持つ架橋分子材料による架橋構造が存在することを特徴とする請求項1に記載の回路基板。

【請求項3】 架橋分子材料は、ヘキサクロロジシロキサンであることを特徴とする請求項2に記載の回路基板。

【請求項4】 ダイヤモンド微粒子の粒径が100nm以下であることを特徴とする請求項1ないし請求項3に記載の回路基板。

【請求項5】 ダイヤモンド膜の空隙率が57%以上であることを特徴とする請求項1ないし請求項4に記載の回路基板。

【請求項6】 ダイヤモンド膜の比誘電率が3.0以下であることを特徴とする請求項1ないし請求項5に記載の回路基板。

【請求項7】 ダイヤモンド微粒子が溶媒中に均一に分散した溶液を生成する工程と、該溶液を基板に塗布する工程と、該塗布された溶液中の溶媒を放散してダイヤモンド膜を形成する工程とを少なくとも有することを特徴とする回路基板の製造方法。

【請求項8】 溶媒を放散してダイヤモンド膜を形成する工程のあとに膜構造強化工程を含むことを特徴とする請求項7に記載の回路基板の製造方法。

【請求項9】 膜構造強化工程は、ダイヤモンド膜に紫外線を照射してダイヤモンド微粒子表面の水酸基同士の脱水反応を促進する工程であることを特徴とする請求項8に記載の回路基板の製造方法。

【請求項10】 膜構造強化工程は、ダイヤモンド膜のダイヤモンド微粒子間を、架橋分子で接続させる工程であることを特徴とする請求項8に記載の回路基板の製造方法。

【請求項11】 架橋分子は、水酸基と結合可能な官能基を2つ以上持つ分子であることを特徴とする請求項10に記載の回路基板の製造方法。

【請求項12】 架橋分子は、ヘキサクロロジシロキサンであることを特徴とする請求項11に記載の回路基板の製造方法。

【請求項13】 溶液を生成する工程では、溶媒に、純水、あるいはエタノール等のアルコール系溶剤、あるいはヘキサン等の飽和炭化水素系溶剤、あるいはバーフロロヘキサン等の沸化炭化水素系溶剤を用いることを特徴とする請求項7に記載の回路基板の製造方法。

【請求項14】 溶液を生成する工程では、溶媒に有機高分子の粘度調整剤を添加することを特徴とする請求項13に記載の回路基板の製造方法。

【請求項15】 溶液を生成する工程では、ダイヤモンド微粒子を溶媒中に所定の濃度で懸濁してから超音波を印加してダイヤモンド微粒子を単体あるいは微粒子凝集体の状態で分散させることを特徴とする請求項7に記載の回路基板の製造方法。

【請求項16】 溶液を生成する工程では、超音波の印加によりダイヤモンド微粒子を分散させる際、超音波のパワーおよび印加時間を調整してダイヤモンド微粒子の凝集体のサイズあるいは粒子数を制御することを特徴とする請求項15に記載の回路基板の製造方法。

【請求項17】 溶液を生成する工程では、ダイヤモンド微粒子の粒径が100nm以下であることを特徴とする請求項15に記載の回路基板の製造方法。

【請求項18】 溶液を生成する工程では、ダイヤモンド微粒子凝集体を構成する粒子の数が10程度から10000程度の範囲にあることを特徴とする請求項15に記載の回路基板の製造方法。

【請求項19】 溶液を基板に塗布する工程では、スピノコート法を用いることを特徴とする請求項7に記載の回路基板の製造方法。

【請求項20】 塗布された溶液中の溶媒を放散する工程では、200～500°Cの範囲の温度で加熱乾燥することを特徴とする請求項7に記載の回路基板の製造方法。

【請求項21】 所望の膜厚を得るために必要な場合、塗布工程と放散工程を複数回繰り返すことを特徴とする請求項7に記載の回路基板の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高集積度で高速動作のできる半導体集積回路用の回路基板およびその製造方法に関し、特にダイヤモンド微粒子を結合したポーラス（多孔質）構造の膜により低誘電率化を図った回路基板およびその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】半導体超LSIデバイスでは、配線の微細化・高集積化に伴い、回路基板中につくられる配線を通過する信号の遅延が大きな問題となっている。特にロジックなどの高速デバイスにおいては、配線の抵抗や分布容量によるRC遅延が最大の課題となっており、なかでも分布容量を小さくするために、配線間の絶縁材料に低誘電率の材料を用いることが必要とされている。

【0003】従来、半導体集積回路内の多層配線間の絶縁材料として、フッ素や有機物を添加したシリカ膜( $SiO_2$ )が低誘電率膜として使用されている。また、さらなる低誘電率化のために絶縁膜を低密度化する方法として、発泡性を有する有機シリカ材料を熱処理したものや、シリカ微粒子を積層して形成したポーラス状シリカ膜や、シリカを含まない有機系高分子材料の使用などが検討されている。

【0004】しかし、シリカ系の材料は2種以上の原子

で構成され、しかも電気陰性度の高い酸素原子を主成分として含んでいることから、誘電率を高くする要因の一つである大きな配向分極が残るため、低誘電率化には限界がある。また有機系高分子材料の場合、配向分極を小さくして低誘電率化することは可能であっても、有機高分子の熱分解温度が本質的に低いことから、回路基板に必要な耐熱温度を上げることが難しいという問題がある。

【0005】さらに、シリカ微粒子積層によるポーラス状シリカ膜の場合は、使用する粒子が非晶質のため粒子形状が多様性を持ち、また粒子サイズの分散を小さくすることが困難であるため、ナノポア（ナノメートル程度の径をもつ細孔）が相互に広範囲にわたって連続しやすくなり、細孔同士がつながって、回路基板に必要な機械的強度を低下させる点に問題がある。

【0006】一方、最近になり、粒子形状分散が小さくてほぼ均一な粒径を持つダイヤモンド微粒子を低成本で製造する技術が開発されたため、ダイヤモンドの膜を回路基板に適用することが具体的に検討されるようになってきた。ダイヤモンドは、他の材料よりも各段に優れた熱伝導度（2,000W/mK）や機械的強度を持っているので、集積度が高くて発熱量の多い回路基板には有効な材料である。このようなダイヤモンド膜を回路基板に用いた技術の1例が、特許文献【特開平6-97671号公報（出願人：株式会社 東芝）】に記載されている。この技術では、絶縁層を構成する厚さ5μmのダイヤモンド膜を、スパッタ法、CVD法、イオンプレーティング法、クラスターイオンビーム法等の製膜法により作成し、回路素子の発生する熱を基材に放散するための熱伝導性を高めている。また、配線部の信号伝播遅延を防止するために、配線の周囲を硼珪酸ガラスの低誘電率膜で覆っている。しかし、この技術で使用されるダイヤモンド膜形成のためのCVD法は、有害ガスや可燃性ガスを使用するため安全性の面に問題があった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】超LSIなどの高集積度・微細配線を持つ回路基板において、ダイヤモンド膜を回路基板に用いる従来の試みは、ダイヤモンド膜の持つ高い熱伝導性と機械的強度に着目してなされたものであるが、ダイヤモンド膜の製膜に用いられるCVD法では有害ガスを使用するなど、製造時の安全性に問題があり、またダイヤモンドの比誘電率は5.68で配線の分布容量が大きくなることから信号伝播遅延が問題になるため、配線の周囲を別の低誘電率材料の膜で覆う必要が生じていた。その結果、集積回路の製造工程の複雑化を招き、生産能率をあまり高くすることができなかった。

【0008】本発明の課題は、問題となる配線信号遅延を解消するための低誘電率膜を、比較的簡単な工程で高能率に製造することと、低誘電率膜の機械的強度をより高くすることにある。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、半導体集積回路などの基板に、ナノメートルサイズのダイヤモンド微粒を含むコロイド溶液を塗布し、乾燥させることによって、ダイヤモンド微粒子がナノメートルサイズの空隙をもって均一に分散されている低誘電率のポーラス構造ダイヤモンド膜の絶縁層を形成するものである。また、ダイヤモンド微粒子間の架橋処理によって微粒子間の化学的結合数を増加させ、ダイヤモンド膜の強度を高めている。

【0010】図1の(a)は、本発明によるダイヤモンド膜のポーラス構造を示す。ダイヤモンド微粒子10が相互に結合された状態で膜を形成し、ダイヤモンド微粒子間には微小な空隙11がほぼ均一に分散されて、ポーラス構造をなしている。ダイヤモンド膜のポーラス度、つまり空隙率を調整することにより、比誘電率を容易に低下させることができる。

【0011】図1の(b)は、ポーラス構造ダイヤモンド膜の空隙率pと比誘電率εの関係を示す。ダイヤモンド膜の比誘電率εの値は、空隙率pを0%から100%まで変化させると、ダイヤモンド単体（バルク）の比誘電率5.68と空気の比誘電率1の間で直線的に変化する。

【0012】ポーラス構造のダイヤモンド膜は、ダイヤモンド微粒子を適当な濃度で溶媒中に分散させた溶液を作り、その溶液を基板面（基板における下地層の面）に塗布し、乾燥させることにより形成できる。ダイヤモンド膜は、乾燥後に紫外線照射してダイヤモンド微粒子表面の水酸基同士の脱水反応を促進することによりダイヤモンド微粒子間に架橋を形成する処理と、ダイヤモンド膜を架橋分子材料蒸気に曝露することによりダイヤモンド微粒子間に架橋分子による化学的な多点架橋構造化を行なう処理の、いずれかあるいは両方を行なうことにより、ダイヤモンド膜の機械的強度を高めることができる。

【0013】図2は、本発明の架橋分子による化学的な多点架橋構造を示す。

【0014】架橋工程による膜構造の強化機構を図1、図2によって説明する。

【0015】図2(a)において、ダイヤモンド微粒子10の表面には、水酸基（-OH）が多数存在する。この水酸基と反応可能な官能基を2つ以上持つ架橋分子を、ダイヤモンド微粒子の空隙11に侵入させる。架橋分子は、図2(b)に示すように、隣接しているダイヤモンド微粒子間に化学結合12を作る。水酸基同士の脱水反応による架橋（-O-）がほぼ一点接合であるのに対し、この架橋工程は、ダイヤモンド微粒子間で架橋分子の長さに相当する多数の点で立体的に化学結合させることができるので、結合点が増え、機械的強度をより高くすることができる。

【0016】本発明によるポーラス構造のダイヤモンド

膜とその製造方法は、以下の各項にしたがって構成される。

(1) 均一に分散された微小な空隙を持ってダイヤモンド微粒子同士が結合されているダイヤモンド膜を有することを特徴とする回路基板の構成。

(2) ダイヤモンド微粒子同士の結合部には、ダイヤモンド微粒子表面の水酸基と結合可能な官能基を2つ以上持つ架橋分子材料による架橋構造が存在することを特徴とする前項1に記載の回路基板の構成。

(3) 架橋分子材料は、ヘキサクロロジシロキサンであることを特徴とする前項2に記載の回路基板の構成。

(4) ダイヤモンド微粒子の粒径が100nm以下であることを特徴とする前項1～3に記載の回路基板の構成。

(5) ダイヤモンド膜の空隙率が5%以上であることを特徴とする前項1～4に記載の回路基板の構成。

(6) ダイヤモンド膜の比誘電率が3.0以下であることを特徴とする前項1～5に記載の回路基板の構成。

(7) ダイヤモンド微粒子が溶媒中に均一に分散した溶液を生成する工程と、該溶液を基板に塗布する工程と、該塗布された溶液中の溶媒を放散してダイヤモンド膜を形成する工程とを少なくとも有することを特徴とする回路基板の製造方法の構成。

(8) 溶媒を放散してダイヤモンド膜を形成する工程のあとに膜構造強化工程を含むことを特徴とする前項7に記載の回路基板の製造方法の構成。

(9) 膜構造強化工程は、ダイヤモンド膜に紫外線を照射してダイヤモンド微粒子表面の水酸基同士の脱水反応を促進するものであることを特徴とする前項8に記載の回路基板の製造方法の構成。

(10) 膜構造強化工程は、ダイヤモンド膜のダイヤモンド微粒子間を、架橋分子で接続させる工程であることを特徴とする前項7に記載の回路基板の製造方法の構成。

(11) 架橋分子は、水酸基と結合可能な官能基を2つ以上持つ分子であることを特徴とする前項10に記載の回路基板の製造方法の構成。

(12) 架橋分子は、ヘキサクロロジシロキサンであることを特徴とする前項11に記載の回路基板の製造方法の構成。

(13) 溶液を生成する工程では、溶媒に、純水、あるいはエタノール等のアルコール系溶剤、あるいはヘキサン等の飽和炭化水素系溶剤、あるいはバーフロロヘキサン等の沸化炭化水素系溶剤を用いることを特徴とする前項7に記載の回路基板の製造方法の構成。

(14) 溶液を生成する工程では、溶媒に有機高分子の粘度調整剤を添加することを特徴とする前項13に記載の回路基板の製造方法の構成。

(15) 溶液を生成する工程では、ダイヤモンド微粒子を溶媒中に所定の濃度で懸濁してから超音波を印加してダイヤモンド微粒子を単体あるいは微粒子凝集体の状

態で分散させることを特徴とする前項7に記載の回路基板の製造方法の構成。

(16) 溶液を生成する工程では、超音波の印加によりダイヤモンド微粒子を分散させる際、超音波のパワーおよび印加時間を調整してダイヤモンド微粒子の凝集体のサイズあるいは粒子数を制御することを特徴とする前項15に記載の回路基板の製造方法の構成。

(17) 溶液を生成する工程では、ダイヤモンド微粒子の粒径が100nm以下であることを特徴とする前項14に記載の回路基板の製造方法の構成。

(18) 溶液を生成する工程では、ダイヤモンド微粒子凝集体を構成する粒子の数が10程度から10000程度の範囲にあることを特徴とする前項16に記載の回路基板の製造方法の構成。

(19) 溶液を基板に塗布する工程では、スピンドル法を用いることを特徴とする前項7に記載の回路基板の製造方法の構成。

(20) 塗布された溶液中の溶媒を放散する工程では、200～500°Cの範囲の温度で加熱乾燥させることを特徴とする前項7に記載の回路基板の製造方法の構成。

(21) 所望の膜厚を得るため必要な場合、塗布工程と放散工程を複数回繰り返すことを特徴とする前項7に記載の回路基板の製造方法の構成。

#### 【0017】

【作用】ダイヤモンドは、材料の誘電率を決定する誘電分極の内、配向分極、イオン分極が存在せず、また電子分極も小さい特徴がある。また、分解温度も高い。しかし、ダイヤモンドの単体では、他の低誘電率材料に比較して比誘電率が5.68と高いので、そのままでは回路基板の低誘電率材料に適さない。そこで、微小な隙間を持つポーラス構造のダイヤモンド膜を形成することによって、誘電率を低下させた。

【0018】粒径の分散が小さいダイヤモンド微粒子を塗布法によって製膜することにより、微粒子同士が結合し、形成されたダイヤモンド膜は、回路基板を構成するために必要な機械的強度や熱伝導度を高くすることができる。

【0019】ダイヤモンド微粒子の空隙率を5%以上とすれば、比誘電率3.0以下が得られ、これは他の低誘電率の比誘電率に比べて遜色のない値となる。

【0020】またダイヤモンド微粒子の粒径を20nm以下とすることにより、空隙のサイズを20nm程度以下にすることができる、100nm程度の微細な溝構造を有する超LSIにおいても、溝内外をダイヤモンド微粒子により緻密に充填することが可能である。

【0021】また塗布工程と放散工程を複数回繰り返すことによって、任意厚さの層が得られる。

【0022】また放散工程後に紫外線照射をすると、粒子の結合が一層強固になる。

【0023】また放散工程後に架橋分子材料でダイヤモ

ンド微粒子間に架橋構造を作ると、粒子の結合がさらに強固になる。

【0024】

【発明の実施の形態】本発明の好適な実施の形態について以下に説明する。なお、本説明において用いられる用語の意味は次の通りである。「ダイヤモンド微粒子」：ダイヤモンド結晶構造を持つ炭素の同位体で、粒径が1nmから1,000nmであるナノサイズの固体粒子をいう。また前記した特許文献中に記述されている「ダイヤモンドライクカーボン」は含まれない。なお、1,000nmを超える粒径の場合は、塗布法による製膜によっても回路基板の構成に必要な粒子間の結合強度が得られないし、1nm以下の微粒子については製造が困難であるため除外される。ダイヤモンド微粒子は高圧法や気相法により結晶性の良いものが合成されており、市販品が容易入手できる。「均一に分散した空隙」：空隙とは、ダイヤモンド微粒子以外の空間であって、溶媒の蒸発した後の空間部をいう。溶液の一部が残っている場合も空間部に含める。また均一に分散とは、空隙が意図的ないし、製造工程上のばらつきによって局所的に発生したものでないことをいう。一定範囲に細孔が同じような密度で分布している状態をいう。

「層」：基板上の全体または一部分に、一定の厚さをもって構成されている部分をいう。製膜後の加工で、金属配線によって分断されている場合も含む。必ずしも基材と平行に有るものだけでなく、その他の方向に層をなしている場合も含む。

【実施例1】図3に、本発明によるボーラス構造ダイヤモンド膜を基板上に形成する製造工程の1実施例を示す。図に示すように、本製造工程は、①コロイド溶液の生成、②スピニコート、③乾燥、④UV照射による膜構造強化、⑤架橋分子による膜構造強化の5工程で構成される。

#### ①コロイド溶液の生成工程

コロイド溶液の生成工程では、ダイヤモンド微粒子を純水あるいはエタノール等のアルコール系溶剤あるいはヘキサン等の飽和炭化水素溶剤あるいはバーフロロヘキサン等の弗化炭化水素溶剤などの溶媒に懸濁し、超音波分散して、溶液中にダイヤモンド微粒子を分散させる。コロイド溶液の粘度を調整するためにポリエチレングリコール(PEG)を添加する。粘度調整にはPEGのほか分子中に酸素を含有し300°C程度の比較的低温で分解可能な有機高分子が使用可能である。PEG添加によりコロイド溶液の粘度を高くすることができ、次のスピニコート工程において、より厚い膜の形成が可能となる。

【0025】また超音波分散を行う際に、印加する超音波のパワー及び時間を変えることにより、ダイヤモンド微粒子の凝集体サイズを制御することができ、その結果としてダイヤモンド膜のボーラス度(空隙率)を制御することが可能である。超音波のパワーが大きく、かつ時

間が十分に長い場合にはダイヤモンド微粒子は個々に完全に分離されるが、その場合には最密充填構造に近くなり、ダイヤモンド膜のボーラス度は50%以下となる。ボーラス度を50%以上とし、誘電率を十分低くするためには、凝集体を10個以上のダイヤモンド微粒子からなる大きさに形成し、それらの凝集体をネットワーク化させて膜を形成することが望ましい。また凝集体の粒子数が10,000を越すと、凝集体サイズが200nmを越える凝集体が多くなるため、超LSIの微細パターンへの絶縁膜形成が困難となる。

#### ②スピニコート工程

コロイド溶液をスピニコート法により基板面に塗布する。そのため、基板を回転させて溶液を基板面に滴下し、滴下した溶液が遠心力により拡散されて、基板面に薄く一様に塗布されるようにする。塗布法には、スピニコート法のほか、カーテンコート法などがあるが、膜厚の調整がしやすい点で、スピニコート法が有利である。

#### ③乾燥工程

基板面に薄く塗布されたコロイド溶液膜を加熱乾燥して20溶剤および添加剤を放散除去し、ボーラス構造のダイヤモンド膜を形成する。加熱温度は有機高分子が分解する200～500°Cの範囲で行う。この加熱乾燥の際、膜中で接触している一部のダイヤモンド微粒子同士が、表面の水酸基同士を脱水縮合させて架橋構造を形成する。

#### ④UV照射による膜構造強化工程

形成されたボーラス構造のダイヤモンド膜に、さらに紫外(UV)線を照射し、ダイヤモンド微粒子表面の水酸基同士の脱水反応を促進させることにより、ダイヤモンド微粒子間の架橋構造を増加させ、ボーラス構造ダイヤモンド膜の強度を高める。

【0026】なお、②と③の工程、あるいは②から④までの工程を繰り返して、膜を積層することにより、任意の厚さの膜を形成することが可能である。さらに、膜厚方向に膜の架橋度等の膜質を変化させることも可能である。

#### ⑤架橋分子による膜構造強化工程

乾燥工程後に、UV照射による膜構造強化工程を経て、ダイヤモンド膜を、ヘキサクロロジシロキサンのような、ダイヤモンド微粒子表面の水酸基と結合可能な官能基を2つ以上持つ架橋分子材料の蒸気雰囲気に曝露し、ダイヤモンド微粒子間に多点の化学的な結合構造を形成する。

【0027】水酸基と反応可能な官能基としては、クロロシリル基(-SiCl)、アルコキシリル基(-SiOA)が挙げられる。クロロシリル基を分子内に2個持つ分子としては、図4に示すヘキサクロロジシロキサン(SiCl<sub>3</sub>OSiCl<sub>3</sub>：HCDS)がある。HCDSは、図4に示すように、脱塩酸反応で水酸基間を化学結合する。またHCDSは、常温で気化し、ボーラスダイヤモンド膜の空隙内に入り易いので、架橋分子として優れている。

【0028】図4の化学結合において、Si原子の接合角は同じなので、Si原子の上下の腕は、ダイヤモンド微粒子の他の水酸基に結合することができる（図示せず）。アルコキシリル基（-SiO<sub>2</sub>A）の例としては、メトキシシラン（-SiOCH<sub>3</sub>）、エトキシシラン（-SiOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>）が挙げられる。これらの基を分子内に2個以上持つ分子を用いて同様に化学結合を構成させることができる。

【実施例2】図5に、本発明のポーラス構造のダイヤモンド膜を集積回路用の二層回路基板に適用した1実施例を示す。図は、二層回路基板の部分断面を示しており、図中の1は基材、2はバリア層、3はポーラス構造のダイヤモンド層、4は金属配線、5はポーラス構造のダイヤモンド被覆層である。

【0029】ダイヤモンド層3は、半導体集積回路内の層間絶縁膜であり、ポーラス構造をもつことにより低誘電率化が図られている。この層に使用されるダイヤモンド微粒子のサイズは、20nm以下の単分散のものが望ましい。ポーラス構造によりダイヤモンド層3の比誘電率を3.0以下に下げるためには、空隙率57%以上が必要である。またポーラス構造をもつダイヤモンド層3の吸湿や、金属配線4の金属の拡散が生じるのを防止するためには、ダイヤモンド層3と基材1および金属配線4との界面にバリア層2が設けられている。バリア層2には、酸化シリコン膜、窒化シリコン膜、炭化シリコン膜および有機系高分子膜などの緻密な膜が用いられる。

【0030】ダイヤモンド被覆層5は、ポーラス構造ダイヤモンド膜を使用した半導体集積回路内の最終保護膜である。この被覆層5の場合、ダイヤモンド微粒子のサイズとして100nm以下のものを使用し、ダイヤモンドによる熱伝導特性を高めて、集積回路の発熱を効率良く外部に導くことを可能にする。

【実施例3】本発明によるポーラス構造ダイヤモンド膜の製造工程の1実施例を次に示す。

(1) 平均粒径4.4nmのダイヤモンド微粒子を、純水中に5%濃度で分散させた。さらに分子量600のポリエチレングリコールを1%添加し、均一化した溶液を準備した。

(2) スピンコート法により1,000rpmで回転している基材上に溶液を滴下して塗布した。

(3) 大気中で300°Cに1時間加熱し、乾燥させて製膜した。

【0031】図6は、製造されたポーラス構造ダイヤモンド膜の断面の走査型電子顕微鏡写真を示す。直径10nm程度のナノボアが均一に分散している様子がわかる。屈折率を測定し、その平方で求めた比誘電率は2.72であり、空隙率は63%であった。

【実施例4】図7は、本発明のポーラス構造ダイヤモンド膜を、金属配線CMP（化学研磨）工程のストッパーに適用した場合の工程の1実施例を示す。図は、金属配線形成の細部工程①、②、③を回路基板の部分断面によ

り示しており、1は基材、6は層間絶縁層、7はポーラス構造のダイヤモンド層、8は金属層、9は金属配線である。

#### ①溝パターン形成工程

層間絶縁層6の上部にポーラス構造のダイヤモンド層7を形成し、金属配線埋込み用のホール及び溝パターンをリソグラフィー及びドライエッティング処理により形成する。層間絶縁層6は、酸化シリコン、フッ素含有酸化シリコン、有機系絶縁膜等の低誘電率材料である。

#### ②配線工程

工程①で形成したパターン付き基板上に金属層8を堆積する。金属層8には、スパッタ法、CVD法、メッキ法で形成した銅及び銅合金材料やアルミニウム及びアルミニウム合金、あるいはタンクステンなどの材料を使用した。

#### ③研磨工程

ホール及び溝パターン上部の金属層を除去するために研磨処理する。ポーラス構造のダイヤモンド層7は機械的にも化学的にも安定な材料であるため、ダイヤモンド層7まで研磨が進んだ時点で研磨が停止し、層間絶縁層6に埋込まれた金属配線9が形成された。

【0032】CMPのストッパー層としては、現在、窒化シリコンや炭化シリコンが用いられているが、これらの比誘電率が7～10程度と高いのが問題となっている。

【0033】本発明によるポーラス構造のダイヤモンド膜は、ダイヤモンドで構成されているために機械的強度が高く、化学的にも安定で、しかもポーラス化することで低誘電率化されているため、本発明をストッパー層に適用することで多層配線における容量の低減が実現できる。

【0034】【実施例5】実施例3に示す方法によって、酸化シリコン膜上にダイヤモンドコロイド溶液をスピンドルコートし、乾燥・加熱して膜中にナノメートルサイズの空隙を有する膜厚約1.5μmのポーラスダイヤモンド膜を形成した。

【0035】架橋工程は、常温・常圧で窒素雰囲気に置換したグローブボックス内に試料を置き、クロロホルムで希釈したHCDs蒸気雰囲気に1時間保持することによって行なった。膜の機械的強度は貼り付けたテープをはがした時の膜の剥離量（貼り付け面に対する面積比）で測定した。架橋工程を行なう前は、ほぼテープ全面で剥離・膜破壊が見られたのに対し、HCDs濃度（重量%）が0.01%～0.1%で架橋工程を行なった後は、約10～30%の剥離量であり、膜の密着性・膜強度を向上させることができた。またこのとき屈折率で見た比誘電率の変化は、図8に示すように殆ど観測されなかった。HCDs濃度を1%まで高くすると、剥離は全くなくなったが、比誘電率が約2倍に増加した。これは空隙内でHCDsの重合反応が生じていると考えられるので、雰囲気水分の低下によっ

て抑えることができる。

【0036】なお、HCDsの希釈には、クロロホルム以外にジクロロメタンを用いてもよい。

【0037】

【発明の効果】本発明は、超LSIなどの高集積度・微細化配線を持つ回路基板において、ボーラス構造のダイヤモンド膜を回路基板の層間絶縁膜等に使用することにより、配線の周囲を低誘電率化して、従来問題となっていた配線での信号遅延を大幅に低減することを可能にするとともに、回路基板の高耐熱性化、高強度化を図ることができ、さらにこのような低誘電率のダイヤモンド膜を高能率で容易に製造することができる。また架橋分子材料を用いる簡素な膜強化工程を追加することで、膜の機械的強度を高くすることができます。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明によるボーラス構造のダイヤモンド膜の原理説明図である。

【図2】本発明の架橋分子による化学結合の架橋構造の説明図である。

【図3】本発明によるダイヤモンド膜製造工程の1実施例を示すフロー図である。

【図4】ヘキサクロロジシロキサンによる化学結合の説明図である。

\* 【図5】本発明によるダイヤモンド膜を使用した二層回路基板の1実施例の断面図である。

【図6】本発明によるダイヤモンド膜の断面のボーラス像を示す電子顕微鏡写真である。

【図7】本発明のボーラス構造ダイヤモンド膜を、金属配線CMP工程のストッパーに適用した場合の工程の1実施例を示す説明図である。

【図8】HCDsを用いた架橋工程においてHCDs濃度を変化させたときのダイヤモンド膜の屈折率と比誘電率の変化の関係を示すグラフである。

【符号の説明】

1：基材

2：バリア層

3：ボーラス構造のダイヤモンド層

4：金属配線

5：ボーラス構造のダイヤモンド被覆層

6：ダイヤモンド膜を用いない層間絶縁層

7：ボーラス構造のダイヤモンド層

8：金属層

9：金属配線

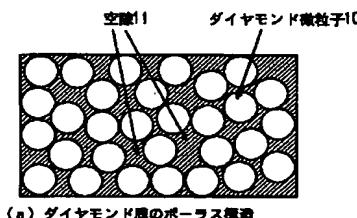
10：ダイヤモンド微粒子

11：空隙

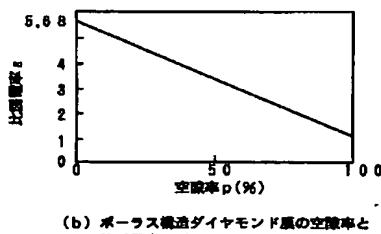
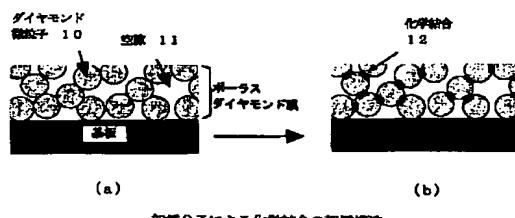
12：化学結合

\*

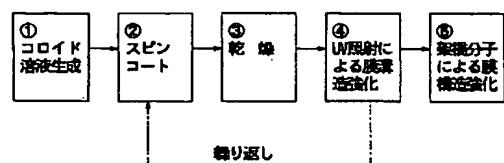
【図1】



【図2】

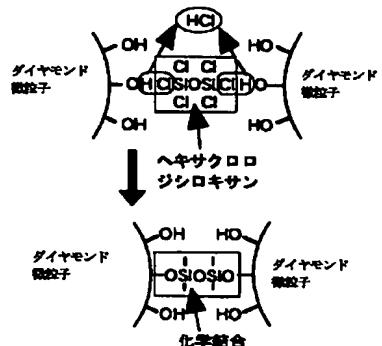


【図3】

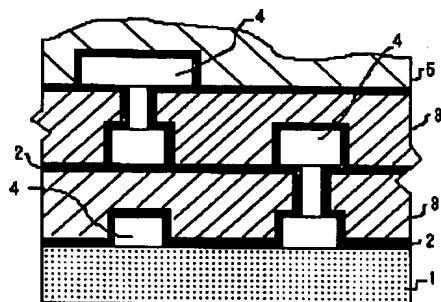


本発明によるダイヤモンド膜製造工程の1実施例

【図4】



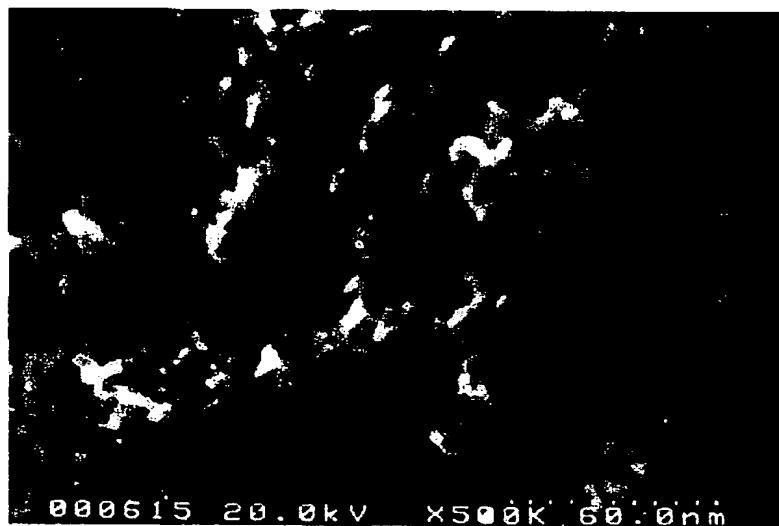
【図5】



本発明によるダイヤモンド膜を使用した二層回路基板の1実施例

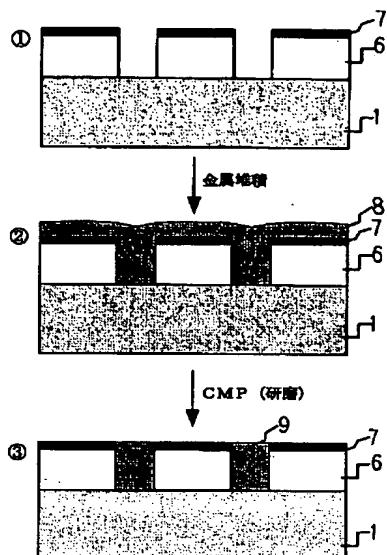
ヘキサクロロジシロキサンの化学結合

【図6】



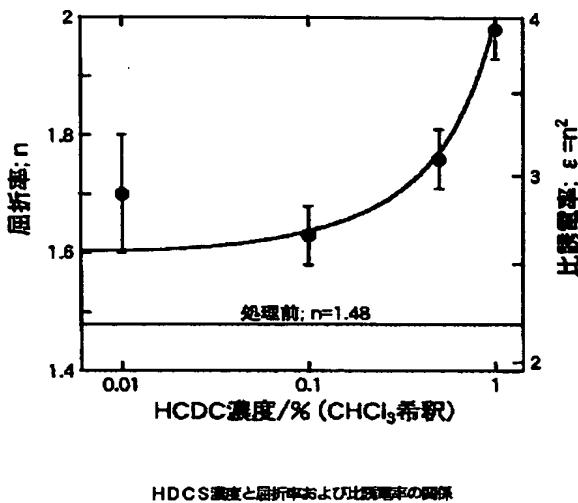
ダイヤモンド膜断面のポーラス像を示す電子顕微鏡写真

【図7】



本発明のダイヤモンド膜を金属配線CMP工程のストッパーに適用した実施例

【図8】




---

#### フロントページの続き

(72)発明者 新宮原 正三  
広島県東広島市高屋高美が丘8丁目9-3

F ターム(参考) 5F033 HH07 JJ08 JJ09 JJ11 JJ12  
JJ19 KK01 KK07 MM01 PP06  
PP15 PP27 PP28 QQ09 QQ11  
QQ37 QQ48 QQ49 QQ54 RR01  
RR04 RR06 RR11 RR21 RR29  
SS22 TT02 TT04 WW00 WW01  
WW03 WW09 XX00 XX24 XX27  
5F058 BC14 BF46 BH01 BH17 BJ02

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-289604  
 (43)Date of publication of application : 04.10.2002

(51)Int.CI. H01L 21/314  
 H01L 21/312  
 H01L 21/316  
 H01L 21/768

(21)Application number : 2001-090876

(71)Applicant : JAPAN SCIENCE & TECHNOLOGY CORP

(22)Date of filing : 27.03.2001

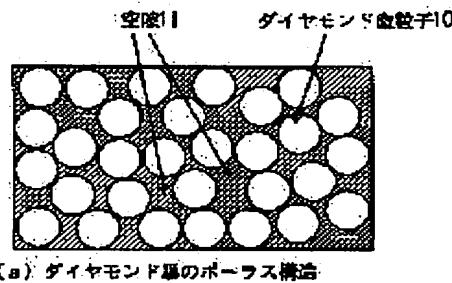
(72)Inventor : SAKAGAMI HIROYUKI  
 TAKAHAGI TAKAYUKI  
 NIIMIYABARA SHOZO

## (54) CIRCUIT BOARD AND ITS MANUFACTURING METHOD

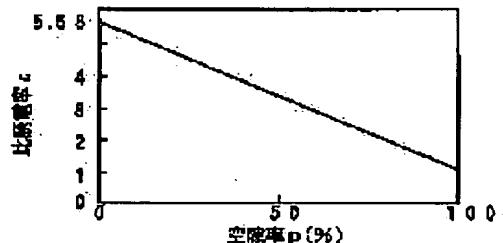
### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To produce a low permittivity film for eliminating wiring signal delay causing a problem in a circuit board having high integration fine pattern wiring, e.g. a super LSI, with high efficiency.

**SOLUTION:** The substrate of a semiconductor integrated circuit is spin coated with diamond colloid solution produced by dispersing fine diamond particles of nanometer size into water or an organic solution and then dried to form an insulation layer of low permittivity porous structure diamond film where the fine diamond particles are dispersed uniformly through air gaps of nanometer size (nano pores). Then the substrate is exposed to a vapor of a crosslinking molecule material such as hexachloro-di-siloxane to enhance the strength of the film by chemically bonding the fine diamond particles.



(a) ダイヤモンド膜のポーラス構造



(b) ポーラス構造ダイヤモンド膜の空隙率と比誘電率の関係

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 07.08.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3590776

[Date of registration] 27.08.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

**[Claim(s)]**

[Claim 1] The circuit board characterized by having the diamond film with which diamond particles are combined with the minute opening distributed by homogeneity.

[Claim 2] The circuit board according to claim 1 characterized by the structure of cross linkage by the bridge formation molecule ingredient which has the hydroxyl group of a diamond particle front face and two combinable functional groups or more in the bond part of diamond particles existing.

[Claim 3] A bridge formation molecule ingredient is the circuit board according to claim 2 characterized by being hexa chloro disiloxane.

[Claim 4] The particle size of a diamond particle is 100nm. Claim 1 characterized by being the following thru/or the circuit board according to claim 3.

[Claim 5] The voidage of the diamond film is 57%. Claim 1 characterized by being above thru/or the circuit board according to claim 4.

[Claim 6] The specific inductive capacity of the diamond film is 3.0. Claim 1 characterized by being the following thru/or the circuit board according to claim 5.

[Claim 7] The manufacture approach of the circuit board characterized by a diamond particle having the process which generates in a solvent the solution distributed to homogeneity, the process which applies this solution to a substrate, and the process which diffuses the solvent in the this applied solution and forms the diamond film at least.

[Claim 8] The manufacture approach of the circuit board according to claim 7 characterized by including a membrane structure strengthening process after the process which diffuses a solvent and forms the diamond film.

[Claim 9] A membrane structure strengthening process is the manufacture approach of the circuit board according to claim 8 characterized by being the process which irradiates ultraviolet rays at the diamond film and promotes the dehydration of the hydroxyl groups of a diamond particle front face.

[Claim 10] A membrane structure strengthening process is the manufacture approach of the circuit board according to claim 8 characterized by being the process to which between the diamond particles of the diamond film is connected by the bridge formation molecule.

[Claim 11] A bridge formation molecule is the manufacture approach of the circuit board according to claim 10 characterized by being a molecule with a hydroxyl group and two combinable functional groups or more.

[Claim 12] A bridge formation molecule is the manufacture approach of the circuit board according to claim 11 characterized by being hexa chloro disiloxane.

[Claim 13] The manufacture approach of the circuit board according to claim 7 characterized by using fluorohydrocarbon system solvents, such as saturated hydrocarbon system solvents, such as alcohols solvents, such as pure water or ethanol, or a hexane, or a perchloro hexane, for a solvent at the process which generates a solution.

[Claim 14] The manufacture approach of the circuit board according to claim 13 characterized by adding the viscosity controlling agent of an organic macromolecule to a solvent at the process which generates a solution.

[Claim 15] The manufacture approach of the circuit board according to claim 7 characterized by impressing a supersonic wave and distributing a diamond particle in the state of a simple substance or particle floc at the process which generates a solution after suspending a diamond particle by predetermined concentration in a solvent.

[Claim 16] The manufacture approach of the circuit board according to claim 15 characterized by adjusting

the power and impression time amount of a supersonic wave, and controlling the size or the particle number of floc of a diamond particle by the process which generates a solution in case a diamond particle is distributed by impression of a supersonic wave.

[Claim 17] At the process which generates a solution, the particle size of a diamond particle is 100nm. The manufacture approach of the circuit board according to claim 15 characterized by being the following.

[Claim 18] The number of the particles which constitute diamond particle floc from a process which generates a solution is 10000 from about ten. The manufacture approach of the circuit board according to claim 15 characterized by being in the range of extent.

[Claim 19] The manufacture approach of the circuit board according to claim 7 characterized by using a spin coat method at the process which applies a solution to a substrate.

[Claim 20] The manufacture approach of the circuit board according to claim 7 characterized by carrying out stoving at the temperature of the range of 200-500 degrees C at the process which diffuses the solvent in the applied solution.

[Claim 21] The manufacture approach of the circuit board according to claim 7 characterized by repeating a spreading process and a stripping process two or more times when required in order to obtain desired thickness.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIPPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

### [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the circuit board which attained low dielectric constant-ization with the film of the porous (porosity) structure which combined especially the diamond particle about the circuit board and its manufacture approach for the semiconductor integrated circuits which can do high-speed operation with the high degree of integration, and its manufacture approach.

[0002]

[Description of the Prior Art] Semi-conductor VLSI In the device, the delay of a signal which passes wiring built in the circuit board poses a big problem with detailed-izing and high integration of wiring. In order for RC delay by resistance and distributed capacity of wiring to have been the biggest technical problem and to make distributed capacity small especially in high-speed devices, such as logic, to use the ingredient of a low dielectric constant is needed for the insulating material during wiring.

[0003] Conventionally, the silica film (SiO<sub>2</sub>) which added a fluorine and the organic substance is used as low dielectric constant film as an insulating material between the multilayer interconnections in a semiconductor integrated circuit. Moreover, it considers as the approach of forming an insulator layer into a low consistency for the further reduction in a dielectric constant, and what heat-treated the organic silica ingredient which has fizz, the porous-like silica film which carried out the laminating of the silica particle and formed it, use of the organic system polymeric materials which do not contain a silica, etc: are considered.

[0004] However, since the ingredient of a silica system consists of two or more sorts of atoms and the oxygen atom with high electronegativity is moreover included as a principal component, in order that the big orientation polarization which is one of the factors which make a dielectric constant high may remain, there is a limitation in low dielectric constant-ization. Moreover, since the pyrolysis temperature of an organic macromolecule is essentially low even if possible, in the case of organic system polymeric materials, making orientation polarization small and forming it into a low dielectric constant has the problem that it is difficult to raise heat-resistant temperature required for the circuit board.

[0005] Furthermore, in the case of the porous-like silica film by the silica particle laminating, since it is difficult for particle shape to have versatility since the particle to be used is amorphous, and to make distribution of grain size small, nano pore (pore with the path which is a nano meter grade) reaches far and wide mutually, it becomes easy to continue, pores are connected, and a problem is in the point of reducing a mechanical strength required for the circuit board.

[0006] On the other hand, recently comes, and since the technique of manufacturing the diamond particle in which particle shape distribution has a small and almost uniform particle size by low cost was developed, applying the film of a diamond to the circuit board has come to be examined concretely. Since the diamond has the thermal conductivity (2,000 W/mK) and mechanical strength which excelled other ingredients in each stage, it is an ingredient effective in the circuit board with much [ a degree of integration is high and ] calorific value. 1 of a technique which used such diamond film for the circuit board The example is indicated by patent reference [a publication-number 6-No. 97671 official report (applicant: , Inc. Toshiba)]. They are a spatter and CVD about the diamond film with a thickness of 5 micrometers which constitutes an insulating layer from this technique. It creates by the producing-film methods, such as law, the ion plating method, and the ionized cluster beam method, and the thermal conductivity for radiating the heat which a circuit element generates to a base material is raised. Moreover, in order to prevent the signal propagation delay of the wiring section, the perimeter of wiring is covered by the low dielectric constant film of borosilicate glass. However, CVD for the diamond film formation used with this technique Since harmful

gas and inflammable gas were used for law, the problem was in the field of safety.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] VLSI etc. -- the conventional attempt in which the diamond film is used for the circuit board, in the circuit board with high integration and detailed wiring, although made paying attention to the high thermal conductivity and the high mechanical strength which the diamond film has CVD used for film production of the diamond film Since a problem is in the safety at the time of manufacture, such as using harmful gas in law, and, as for the specific inductive capacity of a diamond, the distributed capacity of wiring becomes large by 5.68 and a signal propagation delay becomes a problem, The wrap need had produced the perimeter of wiring by the film of another low dielectric constant ingredient. Consequently, complication of the production process of an integrated circuit was not able to be caused and production efficiency was not able to be made not much high.

[0008] The technical problem of this invention is to make [ manufacturing the low dielectric constant film for canceling the wiring signal delay which poses a problem in high efficiency at a comparatively easy process, and ] higher the mechanical strength of the low dielectric constant film.

[0009]

[Means for Solving the Problem] This invention applies the colloidal solution which contains the diamond particle of nano meter size in substrates, such as a semiconductor integrated circuit, and forms the insulating layer of the porous structure diamond film of a low dielectric constant which a diamond particle has the opening of nano meter size, and is distributed by homogeneity by making it dry. Moreover, by bridge formation processing between diamond particles, the number of chemical association between particles is made to increase, and the reinforcement of the diamond film is raised.

[0010] (a) of drawing 1 shows the porous structure of the diamond film by this invention. Where the diamond particle 10 is combined mutually, the film is formed, the opening 11 minute between diamond particles is mostly distributed by homogeneity, and porous structure is made. Specific inductive capacity can be easily reduced by adjusting whenever [ porous / of the diamond film ], i.e., voidage.

[0011] (b) of drawing 1 shows the relation of the voidage p and specific inductive capacity epsilon of the porous structure diamond film. If the value of the specific inductive capacity epsilon of the diamond film changes voidage p from 0% to 100 %, it will change linearly between the specific inductive capacity 5.68 of a diamond simple substance (bulk), and the specific inductive capacity 1 of air.

[0012] The diamond film of porous structure makes the solution which distributed the diamond particle in the solvent by suitable concentration, applies the solution to a substrate side (field of the substrate layer in a substrate), and can form it by making it dry. The diamond film can raise the mechanical strength of the diamond film by performing both processing which forms bridge formation between diamond particles, and both [ either or ] which perform chemical multipoint structure-of-cross-linkage-ization by the bridge formation molecule between diamond particles by exposing the diamond film to a bridge formation molecule ingredient steam by carrying out UV irradiation after desiccation and promoting the dehydration of the hydroxyl groups of a diamond particle front face.

[0013] Drawing 2 shows the chemical multipoint structure of cross linkage by the bridge formation molecule of this invention.

[0014] Drawing 1 and drawing 2 explain the strengthening device of the membrane structure by the bridge formation process.

[0015] In drawing 2 (a), many hydroxyl groups (-OH) exist in the front face of the diamond particle 10. A bridge formation molecule with this hydroxyl group and two functional groups or more in which a reaction is possible is made to trespass upon the opening 11 of a diamond particle. A bridge formation molecule makes a chemical bond 12 between adjoining diamond particles, as shown in drawing 2 (b). Since a chemical bond can be carried out in three dimensions in respect of a large number by which this bridge formation process is equivalent to the die length of a bridge formation molecule between diamond particles to the bridge formation (-O-) by the dehydration of hydroxyl groups being about one-point junction, a joint can increase and a mechanical strength can be made higher.

[0016] The diamond film and its manufacture approach of the porous structure by this invention are constituted according to each following item.

- (1) The configuration of the circuit board characterized by having the diamond film with which diamond particles are combined with the minute opening distributed by homogeneity.
- (2) The configuration of the circuit board given in the preceding clause 1 characterized by the structure of cross linkage by the bridge formation molecule ingredient which has the hydroxyl group of a diamond particle front face and two combinable functional groups or more in the bond part of diamond particles

existing.

- (3) A bridge formation molecule ingredient is the configuration of the circuit board given in the preceding clause 2 characterized by being hexa chloro disiloxane.
- (4) The particle size of a diamond particle is 100nm. Configuration of the circuit board given in the preceding clauses 1-3 characterized by being the following.
- (5) The voidage of the diamond film is 57%. Configuration of the circuit board given in the preceding clauses 1-4 characterized by being above.
- (6) The specific inductive capacity of the diamond film is 3.0. Configuration of the circuit board given in the preceding clauses 1-5 characterized by being the following.
- (7) The configuration of the manufacture approach of the circuit board characterized by a diamond particle having the process which generates in a solvent the solution distributed to homogeneity, the process which applies this solution to a substrate, and the process which diffuses the solvent in the this applied solution and forms the diamond film at least.
- (8) The configuration of the manufacture approach of the circuit board given in the preceding clause 7 characterized by including a membrane structure strengthening process after the process which diffuses a solvent and forms the diamond film.
- (9) A membrane structure strengthening process is the configuration of the manufacture approach of the circuit board given in the preceding clause 8 characterized by being what irradiates ultraviolet rays at the diamond film and promotes the dehydration of the hydroxyl groups of a diamond particle front face.
- (10) A membrane structure strengthening process is the configuration of the manufacture approach of the circuit board given in the preceding clause 7 characterized by being the process to which between the diamond particles of the diamond film is connected by the bridge formation molecule.
- (11) A bridge formation molecule is the configuration of the manufacture approach of the circuit board given in the preceding clause 10 characterized by being a molecule with a hydroxyl group and two combinable functional groups or more.
- (12) A bridge formation molecule is the configuration of the manufacture approach of the circuit board given in the preceding clause 11 characterized by being hexa chloro disiloxane.
- (13) The configuration of the manufacture approach of the circuit board given in the preceding clause 7 characterized by using fluorohydrocarbon system solvents, such as saturated hydrocarbon system solvents, such as alcohols solvents, such as pure water or ethanol, or a hexane, or a perphloro hexane, for a solvent at the process which generates a solution.
- (14) The configuration of the manufacture approach of the circuit board given in the preceding clause 13 characterized by adding the viscosity controlling agent of an organic macromolecule to a solvent at the process which generates a solution.
- (15) The configuration of the manufacture approach of the circuit board given in the preceding clause 7 characterized by impressing a supersonic wave and distributing a diamond particle in the state of a simple substance or particle floc at the process which generates a solution after suspending a diamond particle by predetermined concentration in a solvent.
- (16) The configuration of the manufacture approach of the circuit board given in the preceding clause 15 characterized by adjusting the power and impression time amount of a supersonic wave, and controlling the size or the particle number of floc of a diamond particle by the process which generates a solution in case a diamond particle is distributed by impression of a supersonic wave.
- (17) At the process which generates a solution, the particle size of a diamond particle is 100nm. Configuration of the manufacture approach of the circuit board given in the preceding clause 14 characterized by being the following.
- (18) The number of the particles which constitute diamond particle floc from a process which generates a solution is 10000 from about ten. Configuration of the manufacture approach of the circuit board given in the preceding clause 16 characterized by being in the range of extent.
- (19) The configuration of the manufacture approach of the circuit board given in the preceding clause 7 characterized by using a spin coat method at the process which applies a solution to a substrate.
- (20) The configuration of the manufacture approach of the circuit board given in the preceding clause 7 characterized by carrying out stoving at the temperature of the range of 200 - 500 \*\* at the process which diffuses the solvent in the applied solution.
- (21) The configuration of the manufacture approach of the circuit board given in the preceding clause 7 characterized by repeating a spreading process and a stripping process two or more times when required in order to obtain desired thickness.

[0017]

[Function] As for a diamond, orientation polarization and the ionic polarization do not exist among the dielectric polarization which determines the dielectric constant of an ingredient, and electronic polarization also has the small description. Moreover, decomposition temperature is also high. However, in the simple substance of a diamond, since specific inductive capacity is as high as 5.68 as compared with other low dielectric constant ingredients, if it remains as it is, it is not suitable for the low dielectric constant ingredient of the circuit board. Then, the dielectric constant was reduced by forming the diamond film of porous structure with a minute clearance.

[0018] When distribution of particle size produces a small diamond particle by the applying method, the diamond film which particles joined together and was formed can make high a mechanical strength and thermal conductivity required since the circuit board is constituted.

[0019] It is the voidage of a diamond particle 57% The above, then specific inductive capacity 3.0 The following is obtained and this serves as a value which is equal compared with other specific inductive capacity of a low dielectric material.

[0020] Moreover, VLSI which can set size of an opening to about 20nm or less, and has the detailed slot structure which is 100 nm extent by setting particle size of a diamond particle to 20nm or less It is possible to also set and to be precisely filled up with the inside and outside of a slot by the diamond particle.

[0021] Moreover, the layer of arbitration thickness is obtained by repeating a spreading process and a stripping process two or more times.

[0022] Moreover, association of a particle will become still firmer if UV irradiation is carried out after a stripping process.

[0023] Moreover, association of a particle will become still firmer if the structure of cross linkage is made from a bridge formation molecule ingredient between diamond particles after a stripping process.

[0024]

[Embodiment of the Invention] The gestalt of suitable operation of this invention is explained below. In addition, the semantics of the vocabulary used in this explanation is as follows. the isotope of carbon with the "diamond particle":diamond crystal structure -- particle size -- 1 to 1,000nm it is -- the solid particulate of nano size is said. Moreover, the "diamond-like carbon" described in the above mentioned patent reference is not contained. In addition, 1,000nm In the case of the particle size which exceeds, the bond strength between particles required for the configuration of the circuit board is not obtained by film production by the applying method, either, and it is 1nm. Since manufacture is difficult about the following particles, it is excepted. The crystalline good thing is compounded by the high pressure process or the gaseous-phase method, and a commercial item can obtain a diamond particle easily. "The opening distributed to homogeneity": Openings are space other than a diamond particle, and say the space section after a solvent evaporates. Also when some solutions remain, it includes in the space section. Moreover, it says that distribution is not the thing which has an intentional opening and which was and carried out and was locally generated by dispersion on a production process to homogeneity. The condition that pore is distributed over the fixed range by the same consistency is said.

"Layer": Say the part constituted with fixed thickness by the whole substrate top or the part. By processing after film production, also when divided by metal wiring, it contains. It contains, what [ not only ] is not necessarily in a base material and parallel but when the layer is being made in the direction of other.

[Example 1] One example of the production process which forms the porous structure diamond film by this invention on a substrate at drawing 3 is shown. As shown in drawing, this production process consists of five processes of generation of \*\* colloidal solution, \*\* spin coat, \*\* desiccation, membrane structure strengthening by \*\* UV irradiation, and membrane structure strengthening by \*\* bridge formation molecule.

\*\* At the generation process of the generation process colloidal solution of the colloidal solution, suspend a diamond particle in solvents, such as fluorohydrocarbon solvents, such as saturated hydrocarbon solvents, such as alcohols solvents, such as pure water or ethanol, or a hexane, or a perphloro hexane, carry out ultrasonic distribution and distribute a diamond particle in a solution. It is a polyethylene glycol (PEG) in order to adjust the viscosity of the colloidal solution. It adds. viscosity control -- PEG others -- oxygen is contained in a molecule and the organic macromolecule of 300 \*\* extent which can comparatively be disassembled at low temperature is usable. Viscosity of the colloidal solution can be made high by PEG addition, and formation of the thicker film is attained in the following spin coat process.

[0025] Moreover, in case ultrasonic distribution is performed, by changing the power and time amount of a supersonic wave to impress, the floc size of a diamond particle can be controlled and it is possible to control

whenever [ porous / of the diamond film ] (voidage) as the result. Although a diamond particle is roughly [ the power of a supersonic wave ] separately separated completely when time amount is long enough, it becomes close to close packed structure in that case, and whenever [ porous / of the diamond film ] becomes 50% or less. In order to make whenever [ porous ] into 50% or more and to make a dielectric constant sufficiently low, it is desirable to form floc in the magnitude which consists of ten or more diamond particles, to make those flocs connect by network and to form the film. Moreover, the particle number of floc is 10000. If it exceeds, since the floc to which floc size exceeds 200 nm will increase, it is a VLSI. Insulator layer formation to a detailed pattern becomes difficult.

\*\* Apply the spin coat process colloidal solution to a substrate side with a spin coat method. Therefore, a substrate is rotated, and the solution which trickled and trickled the solution into the substrate side diffuses according to a centrifugal force, and is thinly applied to a substrate side uniformly. Although there is the curtain coat method besides a spin coat method etc. among the applying methods, it is the point which adjustment of thickness tends to carry out, and a spin coat method is advantageous.

\*\* Carry out stoving of the colloidal-solution film thinly applied to the desiccation process substrate side, carry out stripping removal of a solvent and the additive, and form the diamond film of porous structure. Whenever [ stoving temperature ] is performed in the range of 200 - 500 \*\* which an organic macromolecule decomposes. In the case of this stoving, some diamond particles which touch in the film carry out dehydration condensation of the surface hydroxyl groups, and they form the structure of cross linkage.

\*\* By irradiating an ultraviolet (UV) line further and promoting the dehydration of the hydroxyl groups of a diamond particle front face, make the structure of cross linkage between diamond particles increase to the diamond film of the porous structure by UV irradiation by which membrane structure strengthening process formation was carried out, and raise the reinforcement of the porous structure diamond film to it.

[0026] In addition, it is possible by repeating the process of \*\* and \*\*, or the process from \*\* to \*\*, and carrying out the laminating of the film to form the film of the thickness of arbitration. Furthermore, it is also possible to change membranous qualities, such as a membranous degree of cross linking, in the direction of thickness.

\*\* After the membrane structure strengthening process desiccation process by the bridge formation molecule, expose the diamond film to the steamy ambient atmosphere of a bridge formation molecule ingredient with the hydroxyl group of a diamond particle front face like hexa chloro disiloxane, and two combinable functional groups or more through the membrane structure strengthening process by UV irradiation, and form the chemical joint structure of a multipoint between diamond particles.

[0027] As a hydroxyl group and a functional group in which a reaction is possible, a chlorosilyl radical (-SiCl) and an alkoxy silyl radical (-SiOA) are mentioned. As a molecule which has two chlorosilyl radicals in intramolecular, there is hexa chloro disiloxane (SiCl<sub>3</sub>OSiCl<sub>3</sub>:HCDS) shown in drawing 4. HCDS carries out the chemical bond of between hydroxyl groups at a demineralization acid reaction, as shown in drawing 4. Moreover, since HCDS is evaporated in ordinary temperature and tends to enter in the opening of the porous diamond film, it is excellent as a bridge formation molecule.

[0028] In the chemical bond of drawing 4, since the junction angle of Si atom is the same, the arm of the upper and lower sides of Si atom is combinable with other hydroxyl groups of a diamond particle (not shown). As an example of an alkoxy silyl radical (-SiOA), methoxysilane (-SiOCH<sub>3</sub>) and an ethoxy silane (-SiOC two H<sub>5</sub>) are mentioned. A chemical bond can be made to constitute similarly using the molecule which has two or more of these radicals in intramolecular.

[Example 2] One example which applied the diamond film of the porous structure of this invention to the bilayer circuit board for integrated circuits at drawing 5 is shown. Drawing shows the partial cross section of the bilayer circuit board, and, for a base material and 2, as for the diamond layer of porous structure, and 4, a barrier layer and 3 are [ one in drawing / metal wiring and 5 ] the diamond enveloping layers of porous structure.

[0029] The diamond layer 3 is an interlayer insulation film in a semiconductor integrated circuit, and low dielectric constant-ization is attained by having porous structure. The mono dispersion thing 20nm or less of the size of the diamond particle used for this layer is desirable. It is the specific inductive capacity of the diamond layer 3 by porous structure 3.0 In order to lower to below, it is 57% of voidage. The above is required. Moreover, in order to prevent that moisture absorption of the diamond layer 3 with porous structure and diffusion of the metal of the metal wiring 4 arise, the barrier layer 2 is formed in the interface with the diamond layer 3, a base material 1, and the metal wiring 4. Precise film, such as silicon oxide film, a silicon nitride film, carbonization silicon film, and an organic system poly membrane, is used for the

barrier layer 2.

[0030] The diamond enveloping layer 5 is the last protective coat in the semiconductor integrated circuit which used the porous structure diamond film. In the case of this enveloping layer 5, it is 100nm as size of a diamond particle. It makes it possible to use the following, to raise the heat-conduction property by the diamond, and to draw generation of heat of an integrated circuit outside efficiently.

[Example 3] One example of the production process of the porous structure diamond film by this invention is shown below.

(1) Mean particle diameter of 4.4nm It is a diamond particle in pure water 5% It was made to distribute by concentration. Furthermore, it is molecular weight 600. The polyethylene glycol was added 1% and the equalized solution was prepared.

(2) The solution was dropped and applied on the base material which is rotating by 1,000rpm with the spin coat method.

(3) In atmospheric air, it heats to 300 \*\* for 1 hour, it was dried, and the film was produced.

[0031] Drawing 6 shows the scanning electron microscope photograph of the cross section of the manufactured porous structure diamond film. Signs that nano pore with a diameter of about 10nm is distributing to homogeneity are known. the specific inductive capacity for which measured the refractive index and it asked by square [ the ] -- 2.72 -- it is -- voidage -- 63% it was .

[Example 4] Drawing 7 shows one example of the process at the time of applying the porous structure diamond film of this invention to the stopper of a metal wiring CMP (chemical polishing) process. Drawing shows details process [ of metal wiring formation ] \*\*, \*\*, and \*\* by the partial cross section of the circuit board, and, for a base material and 6, as for the diamond layer of porous structure, and 8, a layer insulation layer and 7 are [ 1 / a metal layer and 9 ] metal wiring.

\*\* Form the diamond layer 7 of porous structure in the upper part of the slot pattern formation process layer insulation layer 6, and form the hole and slot pattern for metal wiring pads by lithography and dry etching processing. The layer insulation layers 6 are low dielectric constant ingredients, such as silicon oxide, fluorine content silicon oxide, and an organic system insulator layer.

\*\* Deposit the metal layer 8 on the substrate with a pattern formed by wiring process process \*\*.

Ingredients, such as the copper and the copper alloy ingredient which were formed with a spatter, a CVD method, and plating, aluminum and an aluminium alloy, or a tungsten, were used for the metal layer 8.

\*\* In order to remove the metal layer of a polish process hole and the slot pattern upper part, carry out polish processing. Since the diamond layer 7 of porous structure was a stable ingredient also mechanically and chemically, when polish progressed to the diamond layer 7, polish stopped, and it has formed the metal wiring 9 embedded in the layer insulation layer 6.

[0032] As a stopper layer of CMP, although current, silicon nitride, and carbonization silicon are used, the thing with such as high specific inductive capacity as [ about ] seven to ten poses a problem.

[0033] Since the low dielectric constant is formed by a mechanical strength being high, and it being chemically stable, and moreover making it porous, since the diamond film of the porous structure by this invention consists of diamonds, reduction of the capacity in a multilayer interconnection is realizable by applying this invention to a stopper layer.

[0034] The porous diamond film of the about 1.5 micrometer thickness which carries out the spin coat of the diamond colloidal solution on the silicon oxide film, dries and heats by the approach shown in the [example 5] example 3, and has the opening of nano meter size in the film was formed.

[0035] The bridge formation process placed the sample into the glove compartment permuted by nitrogen-gas-atmosphere mind by ordinary temperature and ordinary pressure, and performed it by holding in the HCDS steamy ambient atmosphere diluted with chloroform for 1 hour. The membranous mechanical strength was measured in the amount of exfoliations of the film when stripping the stuck tape (surface ratio to an attachment side). Before performing a bridge formation process, after HCDS concentration (% of the weight) performed a bridge formation process by 0.01% - 0.1 % to exfoliation and film destruction having been mostly seen all over the tape, it is about 10 - 30% of the amount of exfoliations, and membranous adhesion and film reinforcement were able to be raised. Moreover, change of the specific inductive capacity seen with the refractive index at this time was hardly observed, as shown in drawing 8 . Although exfoliation was completely lost when HCDS concentration was made high to 1 %, specific inductive capacity increased twice [ about ]. Since it is thought that the polymerization reaction of HCDS has produced this in an opening, it can stop by the fall of ambient atmosphere moisture.

[0036] In addition, dichloromethane may be used for dilution of HCDS in addition to chloroform.

[0037]

[Effect of the Invention] this invention -- VLSI In the circuit board with high integration and detailed-ized wiring etc. -- While making it possible to form the perimeter of wiring into a low dielectric constant, and to reduce sharply the signal delay by wiring which had become a problem conventionally by using the diamond film of porous structure for the interlayer insulation film of the circuit board etc. Raise in the thermal resistance of the circuit board and high intensity-ization can be attained, and still such diamond film of a low dielectric constant can be easily manufactured in high efficiency. Moreover, by adding the simple film strengthening process using a bridge formation molecule ingredient, a membranous mechanical strength can be made high.

---

[Translation done.]

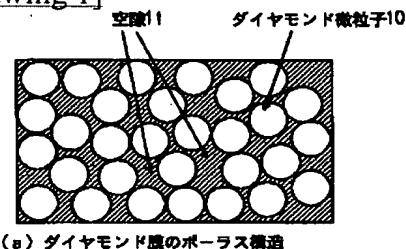
## \* NOTICES \*

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

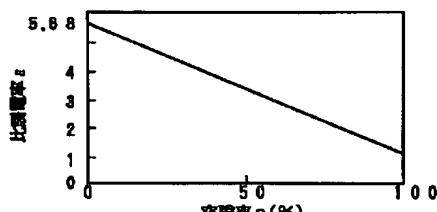
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DRAWINGS

## [Drawing 1]

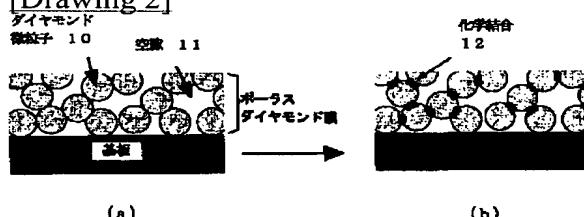


(a) ダイヤモンド膜のポーラス構造



(b) ポーラス構造ダイヤモンド膜の空隙率と比透度率の関係

## [Drawing 2]

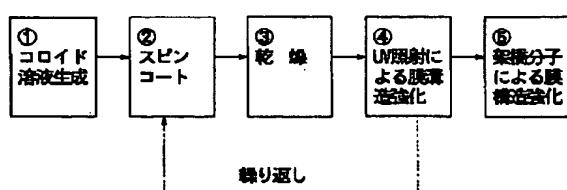


(a)

(b)

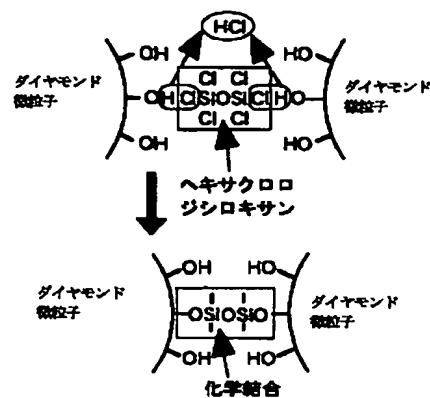
架橋分子による化学結合の架橋構造

## [Drawing 3]



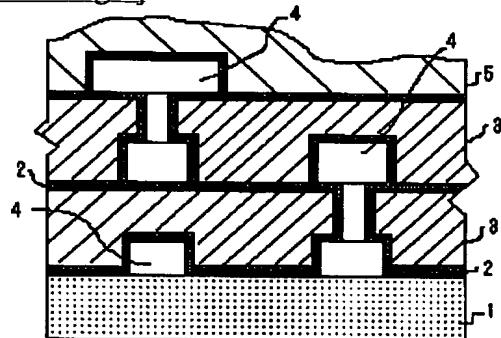
本発明によるダイヤモンド膜製造工程の1実施例

## [Drawing 4]



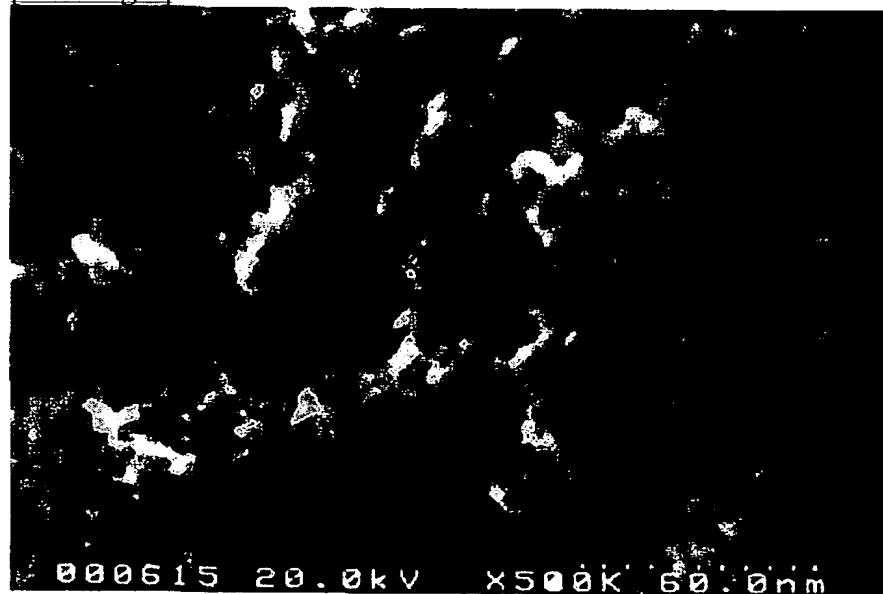
ヘキサクロロジシロキサンの化学結合

[Drawing 5]



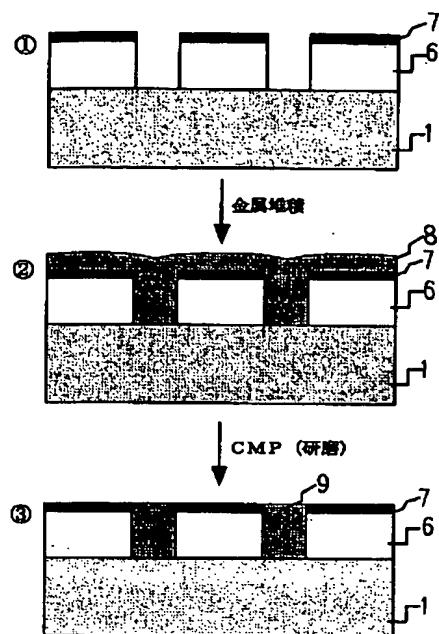
本発明によるダイヤモンド膜を使用した二層回路基板の 1 実施例

[Drawing 6]



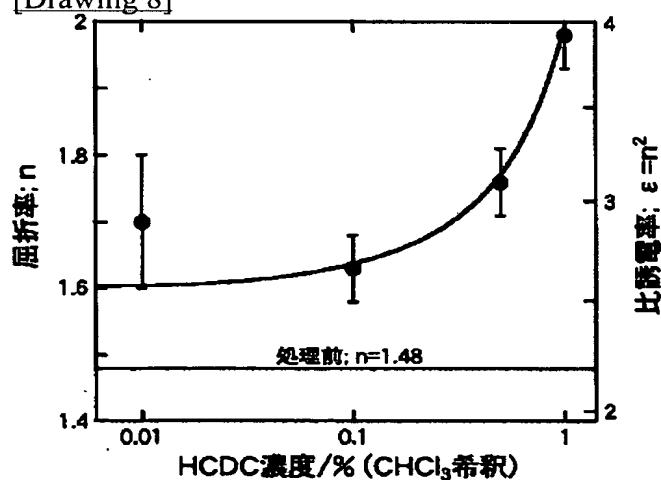
ダイヤモンド膜断面のポーラス像を示す電子顕微鏡写真

[Drawing 7]



本発明のダイヤモンド膜を金属配線CMP工程のストッパーに適用した1実施例

[Drawing 8]



HPCS濃度と屈折率および比消滅率の関係

[Translation done.]

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**